

学校编码: 10384

分类号: _____ 密级: _____

学 号: 200236024

UDC _____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

先驱体法连续 SiC 纤维的力学性能表征及
烧成工艺初探

Characterization of mechanical properties and primary
investigation of pyrolysis and sintering of
polycarbosilane-derived continuous fibers

吴 清 良

指导教师姓名: 罗学涛 教授

专 业 名 称: 材料学

论文提交日期: 2005 年 月

论文答辩日期: 2005 年 月

学位授予日期: 2005 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2005 年 月

**Characterization of mechanical properties and primary
investigation of pyrolysis and sintering of
polycarbosilane-derived continuous fibers**



A Thesis Presented for the Degree of Master of Engineering at
Xiamen University

Submitted by Wu Qingliang

Supervised by Pro. Luo Xuetao

Department of Materials Science and Engineering.

Xiamen University. Xiamen. 361005

May 2005

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	i
ABSTRACT.....	ii
第一章 文献综述.....	1
1.1 连续 SiC 纤维的应用背景.....	1
1.2 连续 SiC 纤维的研究进展.....	1
1.2.1 CVD 法制备碳化硅纤维.....	2
1.2.2 先驱体法制备碳化硅纤维.....	4
1.2.3 活性碳纤维转化法制备碳化硅纤维.....	8
1.3 先驱体法制备碳化硅纤维的关键技术.....	9
1.3.1 先驱体聚合物的合成.....	9
1.3.2 PCS 的熔融纺丝.....	10
1.3.3 PCS 纤维的不熔化处理.....	11
1.3.4 交联后纤维的烧成.....	13
1.4 本课题研究的意义及内容.....	13
参考文献.....	14
第二章 实验及研究方法.....	18
2.1 实验原材料.....	18
2.2 实验设备及仪器.....	18
2.3 力学性能的测试及表征方法.....	20
2.3.1 碳化硅纤维单丝试样的制备.....	21
2.3.2 力学性能测试.....	21

2.4 SiC 纤维密度及氧含量测试	22
2.4.1 密度测试	22
2.4.2 氧含量测试	24
2.5 纤维的显微结构及物相分析	24
2.5.1 扫描电镜 (SEM) 形貌分析	24
2.5.2 X 射线衍射分析	24
参考文献	25
第三章 Hi-Nicalon SiC 纤维力学性能的特征	27
3.1 统计分析理论	27
3.1.1 Weibull 分布	27
3.1.2 正态分布	29
3.2 Hi-Nicalon 纤维的直径、应变、模量及强度统计分析	30
3.2.1 纤维直径分布分析	30
3.2.2 纤维应变分布分析	33
3.2.3 纤维模量分布分析	35
3.2.4 纤维强度分布分析	37
3.2.5 直径、应变、模量及强度的离散性分析	39
3.3 影响 SiC 纤维力学性能的主要因素	40
3.3.1 SiC 纤维直径对性能的影响	40
3.3.2 Hi-Nicalon 纤维表面及断面缺陷对性能的影响	42
3.3.2.1 Hi-Nicalon 纤维的表面	42
3.3.2.2 Hi-Nicalon 纤维的缺陷对性能的影响	43
3.4 本章小结	48
参考文献	48

第四章 PCS 制备连续 SiC 纤维的热解及烧结工艺研究	51
4.1 烧成温度对纤维性能的影响.....	52
4.1.1 纤维的失重率.....	52
4.1.2 SEM 观察纤维表面及断口形貌	53
4.1.3 烧成温度对晶粒尺寸的影响.....	55
4.1.4 不同温度下纤维的性能.....	57
4.2 烧成气氛对纤维性能的影响.....	60
4.3 烧成速率及保温时间对纤维性能的影响.....	61
4.4 自制 SiC 纤维与 Hi-Nicalon SiC 纤维的比较	62
4.4.1 两者性能比较	63
4.4.2 自制 SiC 纤维与 Hi-Nicalon SiC 纤维 XRD 谱图对比	63
4.4.3 自制 SiC 纤维与 Hi-Nicalon SiC 纤维典型断面 SEM 照片对比	64
4.5 本章小结	65
参考文献.....	65
第五章 结 论.....	67
攻读硕士学位期间发表的学术论文.....	68
致 谢.....	69

CONTENTS

ABSTRACT(Chinese)	i
ABSTRACT	ii
CHAPTER 1	
INTRODUCTION	1
1.1 Background of Continuous SiC Fibers	1
1.2 Research Progresses in Continuous SiC Fibers	1
1.2.1 SiC Fibers Prepared by CVD	2
1.2.2 SiC Fibers Prepared by Precursor	4
1.2.3 SiC Fibers Prepared by AFC	8
1.3 Critical Technique for Preparing SiC Fibers with Precursor	9
1.3.1 Synthesization of Precursor Polymer	9
1.3.2 Melting Spinning of PCS	10
1.3.3 Curing of Green Fibers	11
1.3.4 Sintering of Cured Fibers	13
1.4 Major Contents and Significance of This Work	13
References	14
CHAPTER 2	
EXPERIMENT AND METHODS	18
2.1 Materials	18
2.2 Equipment and Apparatus	18
2.3 Measurement and Characterization of Mechanical Properties	20

2.3.1 Preparation of The Tab	21
2.3.2 Mechanical Testing	21
2.4 Density and Oxygen Content of Testing SiC Fibers	23
2.4.1 Density	23
2.4.2 Oxygen Content	24
2.5 SEM、XRD and FTIR	24
2.5.1 SEM	24
2.5.2 XRD	25
2.5.3 FTIR	25
References	25

CHAPTER 3

CHARACTERIZATION OF MECHANICAL PROPERTIES

FOR HI-NICALON SiC FIBERS

3.1 Principles of Statistics	27
3.1.1 Weibull Distribution	27
3.1.2 Normal Distribution	29
3.2 Analysis of Diameter, Elongation, Modulus and Tensile Strength of Hi-Nicalon SiC Fibers	30
3.2.1 Analysis of Diameter Distribution	30
3.2.2 Analysis of Elongation Distribution	33
3.2.3 Analysis of Modulus Distribution	35
3.2.4 Analysis of Tensile Strength Distribution	37
3.2.5 Scattering Analysis	39
3.3 Major Factors Related to Mechanical Properties of Hi-Nicalon SiC	

Fibers	40
3.3.1 Fibers Diameter	40
3.3.2 Surface and Inner Defects of Hi-Nicalon Fibers	42
3.3.2.1 Surface Defects	42
3.3.2.2 Effect of Defects on The Properties	43
3.4 Summary	48
References	48

CHAPTER 4

INVESTIGATION OF PYROLYSIS AND SINTERING TECHNIQUE FOR CONTINUOUS PCS-DERIVED SiC FIBERS

	51
4.1 Sintering Temperature	52
4.1.1 Weight Loss	52
4.1.2 SEM photographs of Surface and Section of The Fibers	53
4.1.3 Relationship of Sintering Temperature and Grain Size	55
4.1.4 Mechanical Properties in Different Sintering Temperature	57
4.2 Atmosphere for Sintering	60
4.3 Heating Rate and Holding Time	61
4.4 Compare of Our Own SiC Fbers to Hi-Nicalon Fibers	62
4.4.1 Mechanical Properties	63
4.4.2 XRD Curves	63
4.4.3 SEM Photographs of Sections	64
4.5 Summary	65

References	65
CHAPTER 5	
CONCLUSIONS	67
PUBLICATIONS	68
ACKNOWLEDGEMENTS	69

摘 要

Hi-Nicalon SiC 纤维是通过先驱体法制备并已商品化的高性能连续纤维，是制备耐高温 SiC/SiC 复合材料的关键原材料。降低纤维中氧的含量可提高其高温使用性能，而降低纤维的直径、减少缺陷可提高其力学性能。本论文主要对 Hi-Nicalon SiC 纤维的力学性能进行系统表征并对 PCS 制备连续 SiC 纤维的烧成工艺进行初步探索。

对 Hi-Nicalon SiC 纤维的研究结果表明：①纤维的强度服从 Weibull 分布，形状参数 $\alpha = 8.2$ ，尺度参数 $\beta = 2.8$ ；纤维的模量服从正态分布 $N(268, 27^2)$ ；纤维的应变服从正态分布 $N(0.01, 0.0016^2)$ ；纤维的直径分布服从正态分布 $N(13.7, 1.2^2)$ 。②Hi-Nicalon 纤维直径离散系数为 8.9%；应变离散系数为 15.8%；模量离散系数为 10%；强度离散系数为 14.5%。③影响 Hi-Nicalon 纤维强度主要因素是直径和缺陷，其中直径与强度负相关性，Pearson 相关系数为 -0.62；纤维的缺陷可分为两种：表面缺陷和内部缺陷，由内部缺陷引起断裂的纤维其强度比由表面缺陷引起断裂的纤维强度要高近 0.4GPa。

对 SiC 纤维烧成工艺的初步研究发现：纤维在 1300℃烧成时，强度和模量达到最大值；在一定的范围内，升温速率和保温时间对陶瓷纤维的室温性能影响不大；在真空和氩气气氛下烧成的纤维，力学性能只有微小差别，真空下烧成的纤维，强度稍高一些。

与 Hi-Nicalon SiC 纤维相比较，本实验制备的 SiC 纤维的力学性能与 Hi-Nicalon 纤维接近；两者的 XRD 谱图基本相同；其典型断面形貌极其类似。

关键词：聚碳硅烷；SiC 纤维；力学性能；热解及烧结

ABSTRACT

Hi-Nicalon SiC fibers are commercial continuous high-performance fibers prepared by polymer precursor method. They are the critical materials to fabricate SiC/SiC composites with high temperature resistance. The fibers properties for high temperature will be increased with the oxygen contents reduced, and the mechanical properties can be also increased with diameters decreasing and the defects reducing. This work is focusing on the systemical characterization of the mechanical properties of the Nippon Hi-Nicalon SiC fibers and the primary investigation of the pyrolysis technique of the PCS-derived continuous SiC fibers.

The researched results of Hi-Nicalon fibers show as follow: ① The distribution of tensile strength obeys the Weibull Distribution, with the shape parameter of $\alpha=8.2$ and the scale parameter $\beta=2.8$; the distribution of the modulus, the elongation, and the diameter obey the Normal Distribution of $N(268,27^2)$, $N(0.01,0.0016^2)$, and $N(13.7,1.2^2)$, respectively. ② The scattering coefficient of tensile strength, tensile modulus, elongation and diameter are 14.5%, 10%, 15.8% and 8.9%, respectively. ③ The tensile strength values depend mainly on diameter and defect of the fibers. The tensile strength increases with the diameter decreasing, their Pearson correlation coefficient is -0.62 . The defects include inner defects and surface defects, and the surface defects can cause more serious breakage than the inner defects.

The pyrolysis and sintering experiments show as follow: ① When the pyrolysis temperature is at 1300°C , the tensile strength and tensile modulus of the fibers have the highest value. ② When the heating rate and the holding time only

change a little, they cause little affection to the mechanical properties of the fibers. ③The properties of the fibers have no large difference when they are sintered under different atmosphere conditions such as Ar and vacuum, while that sintered in vacuum atmosphere has a little higher.

The mechanical properties of SiC fibers fabricated by our lab approach the properties of Hi-Nicalon fibers fabricated by Nippon Carbon Co.. Their XRD charts and classical SEM photographs of the section are similar.

Key words: Polycarbosilane; SiC fibers; Mechanical properties;

Pyrolysis and sintering

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 文献综述

1.1 连续 SiC 纤维的应用背景

陶瓷纤维是由无机物采用不同工艺制成或由有机纤维通过高温热处理转化而成。陶瓷纤维除了具有优良的力学性能外,还具有抗氧化性、高温稳定性好等优点。碳化硅纤维(SiC)是一种重要的高性能陶瓷纤维,主要用于增强金属基、陶瓷基复合材料。与碳纤维、氧化物纤维及其它陶瓷纤维相比, SiC 纤维在力学性能、抗蠕变、抗氧化及与陶瓷基体相容性方面表现出一系列的优异性。碳化硅纤维增强聚合物基复合材料还可以吸收或透过雷达波,已作为雷达天线罩、火箭、导弹、飞机等飞行器部件的隐身结构材料,在航空、航天、原子能、汽车等领域有广泛的应用。由于其优异的性能和在军事领域的重要地位,已成为各国研究者共同关注的热点。

1.2 连续 SiC 纤维的研究进展

连续碳化硅纤维按制备方法的不同分为三种:第一种是化学气相沉积法(CVD);第二种是先驱体转化法;第三种是活性碳纤维转化法。就化学气相沉积法来说,General Technologies 公司于 20 世纪 60 年代中期首先制成钨芯碳化硅连续纤维。1972 年美国 Textron 公司制备出大直径碳纤维后,该公司 H. Debolt 等人于 1984 年 3 月研制成了性能更好、成本更低的碳芯碳化硅(SCS)连续纤维^[1]。作为复合材料增强纤维制成钛基复合材料,应用于制造航天飞机、高性能发动机等高温结构材料,被称为 21 世纪航空航天以及高技术领域应用的新材料^[2]。中国科学院金属所采用这种工艺路线成功制备与国外同类产品性能接近的连续碳化硅纤维。

先驱体转化法是 1975 年日本东北大学矢岛圣使^[3]发明的,这一方法是

利用有机硅聚合物即聚碳硅烷（Polycarbosilane, PCS）作为先驱体，将 PCS 纺成纤维后经过不溶化处理，再经过高温裂解制得直径很细的高性能碳化硅纤维。日本碳公司（Nippon Carbon Co.）于 1983 年底完成连续碳化硅纤维批量生产开发，其商品名为“Nicalon”。1985 年 9 月日本信越化学公司在世界上首次实现了作为碳化硅纤维原料——聚碳硅烷的正式工业化，在确保原料的前提下，碳公司从 1985 年 11 月起开始以月产 1 吨的产量正式生产连续碳化硅纤维。与此同时，日本宇部兴产公司也于 1984 年 4 月在矢岛圣研究基础上，以低分子硅烷化合物与钛系化合物为原料合成的有机金属聚合物作为先驱体，采用特殊方法纺丝，采用类同“Nicalon”纤维的制造方法，制成性能优越的含钛碳化硅纤维，并以商品名“Tyranno”出售。1990 年代初，美国 Dow Corning 公司制备出商品名为“Sylramic”的化学计量的连续碳化硅纤维。我国长沙国防科技大学^{[4][5]}和厦门大学特种先进材料实验室也在研制开发先驱体转化法生产碳化硅纤维。

活性碳纤维转化法是 20 世纪 90 年代中期 Kaoru Okada 等人^[6]提出的一种制备连续碳化硅纤维的方法。基本原理是：利用气态的一氧化硅与多孔活性碳纤维反应生成 SiC。其优点是碳化硅纤维制备成本比前两种方法更低，并且制备过程要简单、容易。但此方法制得碳化硅纤维的性能有待进一步提高。国内少数研究者已对此法制备碳化硅纤维进行探索性研究。

1.2.1 CVD 法制备碳化硅纤维

CVD 法碳化硅纤维是一种复合纤维。1961 年，P. J. Gareis 等人首先申请了使用超细钨丝作为沉积载体制备钨芯碳硅纤维的专利^[7]。1977 年德国的 Gruler 制备出连续钨芯碳化硅纤维，其拉伸强度为 3.7GPa，杨氏模量为 410GPa。1975 年，Mehemy K. D. 等人分别报道了碳芯碳化硅纤维^[8]，其制造方法是在管式反应器中采用水银电极直接用直流电或射频加热，将芯丝（碳

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.